

Desempenho de Filmes Multicamadas em Embalagens Termoformadas

Agnaldo Crippa

Programa de Pós-graduação em Engenharia, UFPR

Thais H. D. Sydenstricker

Departamento de Engenharia Mecânica, UFPR

Sandro C. Amico

Departamento de Materiais, UFRGS

Resumo: Filmes plásticos flexíveis multicamadas podem ser utilizados como embalagens termoformadas de produtos alimentícios à base de carne, sendo que para esta aplicação, necessitam apresentar especificações técnicas de média ou alta barreira ao oxigênio, dependendo das características do produto a ser embalado, de forma a evitar sua contaminação e risco à saúde humana durante seu tempo-de-prateleira. No entanto, o processo de termoformação altera as características dos filmes planos originais. O processamento pode fazê-los não mais atender às especificações exigidas, principalmente nos cantos das embalagens, que são os pontos críticos. Neste trabalho, foram avaliados os efeitos da termoformação em propriedades de filmes plásticos multicamadas denominados de média barreira, compostos de PP/Adesivo/PA6/Adesivo/PA6/Adesivo/PEBD, e de alta barreira, onde a camada intermediária de adesivo foi substituída por uma camada de copolímero de etileno-álcool vinílico (EVOH). A caracterização dos filmes incluiu investigações de espessura e taxa de permeabilidade ao oxigênio, além das propriedades mecânicas e óticas.

Palavras-chave: *Filmes multicamadas, termoformação, desempenho, embalagens.*

Performance of Multilayer Films of Thermoformed Packages

Abstract: Flexible multilayer plastic films may be used for the thermoforming of packages for meat products. In this case, the packages must meet the technical requirements of medium or high barrier to oxygen, depending on the characteristics of the food product, in order to avoid contamination during its shelf-life and consequently risk to human health. However, the thermoforming process alters the original characteristics of the plain films, which could render them inadequate to use, especially in the deepest corners of the packages, which are the critical points. This work addressed the thermoforming effects on the properties of two multi-layered plastic films, called medium barrier (MB), comprising PP/tie/PA6/tie/PA6/tie/LDPE, and high barrier (HB), where the central adhesive (tie) layer was replaced by a layer of ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH). The characterization of the films included investigations of thickness, oxygen permeability, and mechanical and optical properties.

Keywords: *Multi-layered films, thermoforming, performance, packages.*

Introdução

As embalagens plásticas atendem principalmente aos setores alimentício, de higiene e limpeza, cosméticos, farmacêutico e industrial e podem ser divididas em flexíveis, rígidas e sacaria de rafia. Além de embalar produtos, as embalagens têm como função atrair a atenção, descrever características, transmitir confiança ao consumidor e produzir uma impressão favorável. Alguns setores priorizam o *design*, a funcionalidade e a qualidade, como no caso das indústrias alimentícia, de cosméticos e farmacêutica^[1].

Quando uma pessoa está diante de um produto embalado, ela gasta até 20 s para visualizá-lo e se autopersuadir

e apenas 8 s para tocá-lo e comprá-lo. De fato, os fatores de decisão para a compra de um produto embalado são a embalagem (35%), o preço (26%), a memorização da marca (21%) entre outros fatores (18%). Assim, a interação entre consumidor, embalagem e produto é o principal trinômio para a consolidação da compra^[2].

A grande maioria dos transformadores brasileiros atua em mais de um setor de mercado, sendo que o maior consumidor de resinas plásticas é o setor de embalagens, com 44% do mercado, seguido da indústria automotiva, com

25%, e da construção civil, com 21%, que tem alternado posição com o segmento de utilidades domésticas^[3].

Estudos científicos e o desenvolvimento tecnológico de novos materiais e processos vêm permitindo que os alimentos possam ser estocados, transportados e utilizados por um longo prazo, o que contribui para o crescimento das grandes cidades e uma melhor qualidade de vida em cidades de difícil acesso^[4].

Aplicações em embalagens requerem polímeros com boas propriedades de barreira para que se obtenha uma longa vida-de-prateleira (*shelf-life*) para o produto. Entretanto, se apenas um polímero é utilizado na composição de um filme de embalagem, é muito difícil se obter todas as propriedades requeridas para a conservação do produto^[5], neste caso uma opção é utilizar os filmes multicamadas.

Uma das formas de conversão dos filmes multicamadas em embalagens é o processo de termoformação. Por exemplo no setor de embalagens termoformadas de salsichas, objeto deste estudo, o filme de fundo é normalmente aquecido por um determinado tempo e, através de um molde perfurado, então moldado pela ação de vácuo, obtendo-se assim o formato adequado para receber o produto. Posteriormente, este filme de fundo, já termoformado e com o produto, é selado com um filme de tampa plano, seguido de extração de ar e formação de vácuo^[6].

O processo de termoformação pode ter alta produtividade e ser muito flexível. As metas de desenvolvimento assumidas pelos fabricantes de máquinas para termoformação são as mais variadas e incluem adaptação do porte dos equipamentos aos requisitos de mercado e melhoria de sua reprodutibilidade, ciclos mais rápidos e tempos prolongados de operação contínua^[7].

O aumento da demanda em termos de propriedades dos produtos plásticos promoveu o desenvolvimento da tecnologia de coextrusão, processo em que duas ou mais camadas de resina são extrudadas através da mesma matriz^[8]. A coextrusão permite enaltecer as características dos polímeros mais caros, otimizando a quantidade necessária para desenvolver finalidades específicas de selagem, aderência, rigidez, resistência ao impacto, ao rasgo, perfuração, brilho, entre outras^[9].

No setor de embalagens, poliamidas utilizadas na forma de filmes conferem boa barreira ao oxigênio e apresentam alta resistência mecânica, mas têm um custo relativamente alto além de absorverem umidade com conseqüente redução na resistência, rigidez e propriedades de barreira^[10,11]. Os copolímeros de etileno e álcool vinílico (EVOH) são uma família de materiais semicristalinos, de alto custo, com excelentes propriedades de barreira a gases, solventes e aromas além de boa resistência química. As propriedades de barreira do EVOH utilizado em estruturas de embalagens alimentícias podem ser comprometidas por sua termoformabilidade difícil, especialmente quando usado para moldes profundos ou se altas velocidades são requeridas^[12]. Os grupos hidroxila do EVOH tornam o polímero hidrofílico e a presença de água

reduz suas propriedades de barreira ao oxigênio. Devido à sensibilidade deste material, o EVOH é usualmente incorporado em estruturas de embalagens como uma camada intermediária da coextrusão, revestido por poliolefinas ou outros polímeros com boa barreira ao vapor d'água. As estruturas típicas contêm um adesivo entre o EVOH e a poliolefina de forma a proporcionar uma adequada adesão entre o polímero polar e as poliolefinas apolares^[13-16].

Quando convertidos de filmes planos para filmes termoformados, os materiais plásticos flexíveis multicamadas podem apresentar significativas alterações nas suas propriedades de barreira, mecânicas, óticas entre outras. Entretanto, estes filmes são atualmente especificados pelo setor de embalagens de alimentos perecíveis somente enquanto filmes planos, provavelmente em virtude da dificuldade de se medir a permeabilidade ao oxigênio em filmes que não sejam planos (e.g. nas regiões dos cantos da embalagem) e/ou em virtude da grande diversidade dos parâmetros de termoformação utilizados para cada estrutura de filme. Ou seja, não é considerado portanto o efeito deletério da termoformação nas propriedades destes materiais e, por conseguinte, no seu desempenho como embalagem.

Neste contexto, este trabalho aborda o estudo da influência da termoformação nas propriedades dos filmes plásticos multicamadas de média (MB) e de alta barreira (AB) quanto às suas propriedades mecânicas, óticas e de barreira ao oxigênio, através da caracterização destes filmes antes e após o processo de termoformação.

Materiais e Métodos

As resinas polipropileno (PP), adesivo (Ad), poliamida 6 (PA6), polietileno de baixa densidade (PEBD) e copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) para a confecção dos filmes plásticos foram fornecidas pela *Dow Química* (Estados Unidos e Argentina), *Basf* (Alemanha), *Eval* (Estados Unidos), e *Suzano* (Brasil). Os filmes foram confeccionados pela empresa *Videplast Indústria de Embalagens Ltda.* em equipamento *cast* de coextrusão.

Os filmes de média e alta barreira ao oxigênio apresentam as seguintes composições: PP/Ad/PA6/Ad/PA6/Ad/PEBD e PP/Ad/PA6/EVOH/PA6/Ad/PEBD, respectivamente. As condições de termoformação utilizadas foram temperatura de 95 °C; tempo de formação de 1 s; velocidade de produção de 14 ciclos por minuto, i.e. cada ciclo demandou cerca de 4,28 s, incluindo o tempo de formação.

A análise de espessura total foi realizada no Laboratório de Embalagens do Centro de Tecnologia da empresa *Perdigão Agroindustrial S/A* com um micrômetro digital marca *Mitutoyo* com escala de 0 a 25 mm e resolução de 0,001 mm. A espessura das camadas individuais dos filmes coextrudados foi avaliada por microscopia ótica, segundo a norma ASTM F2251-03. As micrografias dos filmes em cortes de secções transversais foram feitas com um *Nicolet continuum Microscope*.

As análises de TPO_2 dos filmes foram realizadas em condições de 0% de umidade relativa, 23 °C de temperatura e 1 atm de gradiente de pressão parcial de oxigênio em equipamento tipo *Oxtran*, modelo 2/60 da *Mocon*.

Os ensaios de perfuração e tração foram realizados em um Dinamômetro (Instron mod. 5565) com uma célula de carga de 100 N segundo as normas ASTM F1306-02 e ASTM D882-02, respectivamente. As velocidades de perfuração e de tração utilizadas foram de 25 e 500 mm/min, respectivamente. Para a determinação do módulo secante a 2% foi utilizada a mesma norma do teste de tração, com velocidade de ensaio de 25 mm/min.

As propriedades de claridade e opacidade, i.e. a quantidade de luz percentual transmitida e a quantidade de luz percentual dispersada após ação do raio incidente, foram dadas em valores percentuais (%) e a propriedade de brilho foi medida a 45° e expressa em uB (unidade de Brilho – escala arbitrária utilizada pelas empresas do setor). Foram utilizados aparatos específicos de emissão de luz, sendo que as metodologias de análise da claridade, da opacidade e do brilho foram baseadas nas normas ASTM D1743-03, ASTM D1003-00, e ASTM D2457-97, respectivamente.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra micrografias óticas dos filmes de média barreira plano (MBP), alta barreira plano (ABP), média barreira termoformado (MBT) e alta barreira termoformado (ABT). Para os filmes termoformados, as micrografias foram

tiradas dos cantos das embalagens. A camada 1, o polipropileno (PP), é referente à camada externa da embalagem, e a camada 7, o polietileno de baixa densidade (PEBD), é referente à camada interna da embalagem.

A Tabela 1 mostra a variação da espessura das camadas dos filmes de MBP, de MBT, de ABP e de ABT com o processamento. Foi observado que, para o filme de MB, as camadas mais externas do filme, apresentaram maior variação na redução de espessura que as camadas mais internas. Para o filme de AB, houve uma variação total de espessura levemente maior e a diminuição de espessura observada foi mais uniforme entre as diversas camadas que compõem o filme, sem variações significativas entre o lado externo e o lado interno. Talvez este comportamento possa ser justificado pela diferença no teor percentual de cada camada, e.g. da menor quantidade de PA6 na estrutura - polímero mais rígido e mais difícil de processar do que o EVOH^[10,12-13], além de diferenças de coeficientes de Poisson entre os polímeros que, para um mesmo alongamento, implicam em uma redução particular de espessura.

A Figura 2 mostra uma comparação das áreas do filme MBP em relação ao MBT e do filme ABP em relação ao ABT. Pode ser verificada a expansão do desenho quadriculado (grade) dos filmes após a termoformação, onde a área variou de 9 mm² nos filmes planos para aproximadamente 56 mm² (aumento de aprox. 6x) e 64 mm² (aumento de aprox. 7x) nos filme de média barreira e alta barreira, respectivamente.

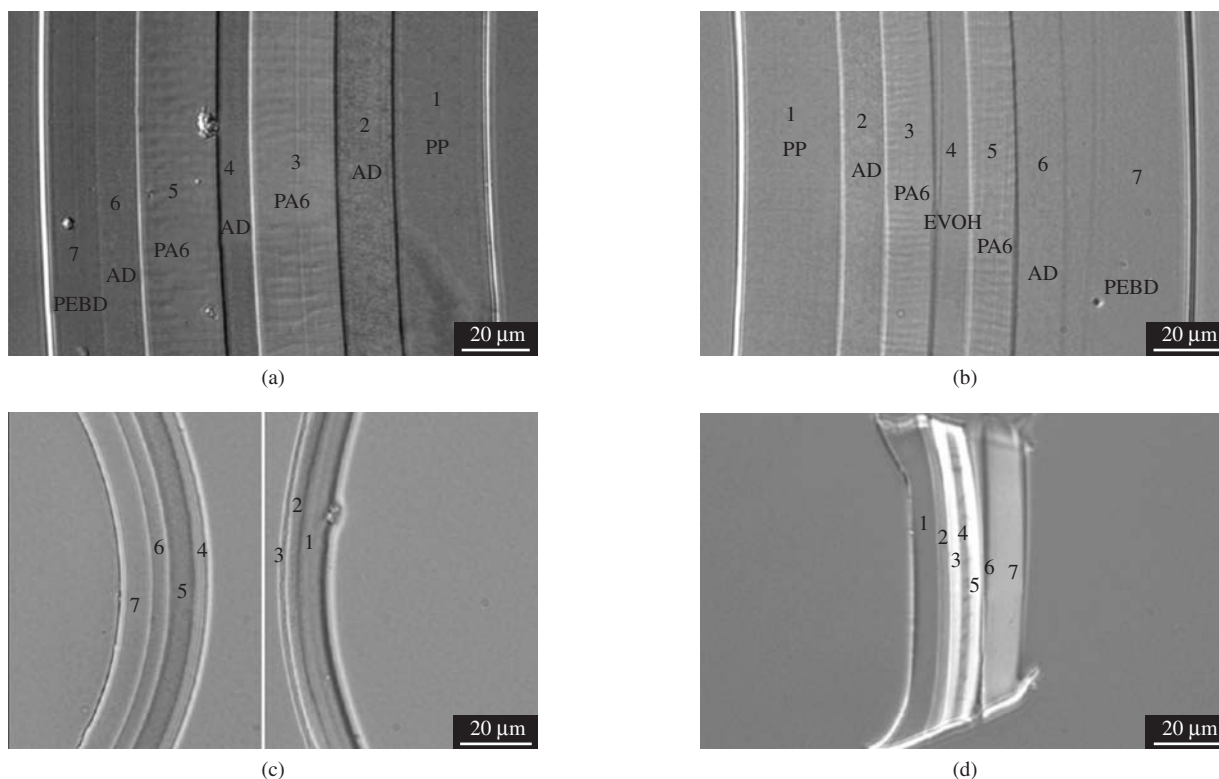
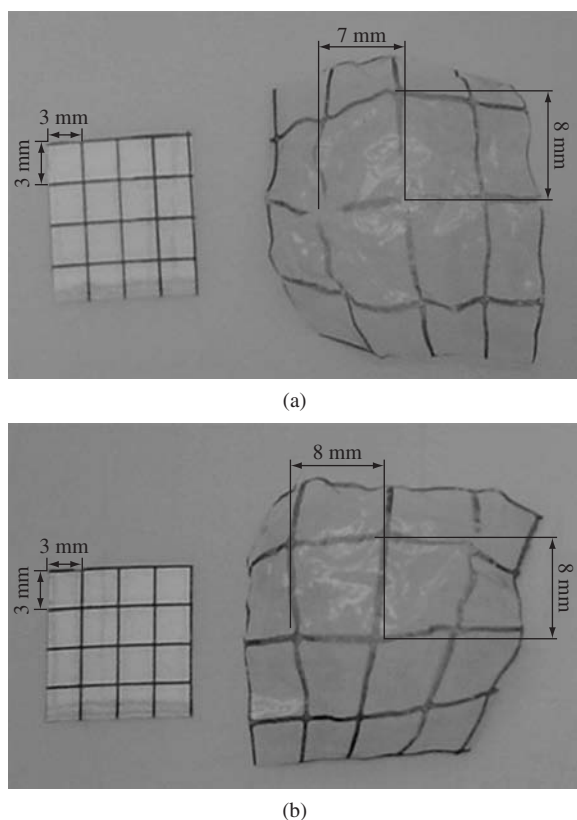


Figura 1. Micrografias óticas para os filmes a) MBP; b) ABP; c) MBT; e d) ABT.

Tabela 1. Dados comparativos de espessuras por camada dos filmes média-barreira plano (MBP), média-barreira termoformado (MBT) - canto, alta-barreira plano (ABP) e alta-barreira termoformado (ABT) - canto.

Camada	Filme MBP (μm)	Filme MBT (μm)	Variação (%)	Filme ABP (μm)	Filme ABT (μm)	Variação (%)
1. PP	29,39	6,52	-78	30,03	7,61	-75
2. Ad	16,61	5,62	-66	13,04	3,24	-75
3. PA6	25,15	2,25	-91	15,42	3,36	-78
4. Ad	9,85	2,53	-74	-	-	-
4. EVOH	-	-	-	10,26	2,37	-77
5. PA6	23,18	6,48	-72	13,93	3,19	-77
6. Ad	11,55	4,43	-62	15,42	3,32	-78
7. PEBD	17,17	8,71	-49	39,99	8,01	-80
Total	132,90	36,54	-72	138,09	31,10	-77

**Figura 2.** Comparação entre as medidas aproximadas da grade impressa nos filmes de a) MB; e b) AB antes e após a termoformação.

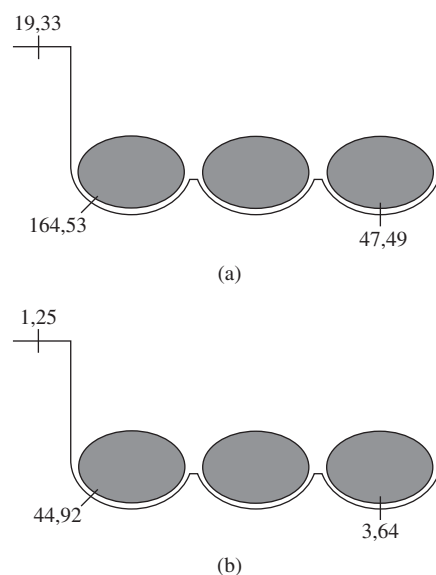
A análise da taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO_2) foi realizada de forma comparativa para os filmes planos e termoformados, sendo que, para os filmes termoformados, foram consideradas as regiões dos cantos e dos fundos das embalagens.

A permeabilidade ao oxigênio de um filme é um parâmetro relevante do ponto de vista prático e deve levar em conta sua espessura de forma quantitativa, sendo que no caso de filmes com camadas múltiplas, o valor da taxa de permeabilidade de oxigênio é função de todas as camadas individuais^[17]. Atualmente, o mercado sugere valores de TPO_2 menores que $20 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ para o filme de MB e menores que $10 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ para o filme de AB (ambos medidos a 0%

de UR, 23°C de temperatura e 1 atm de gradiente de permeabilidade ao oxigênio), sendo estes valores fixados para os filmes planos.

A Figura 3 mostra um desenho esquemático dos filmes de MBT e de ABT, indicando as regiões onde os valores de TPO_2 foram medidos e os valores encontrados. Para o filme de MBP, a TPO_2 foi de $19,33$ para $164,53 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ na região dos cantos após a termoformação, o que pode ser justificado pela elevada redução de espessura das camadas de PA6 cuja principal função é a de barreira ao oxigênio. Para filmes com TPO_2 superior a $60 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, como é o caso deste filme, considera-se que não há mais barreira ao oxigênio, ou seja, este gás está passando livremente através do filme e migrando para o interior da embalagem.

Já para o filme de ABP, a TPO_2 variou de $1,25$ (filme plano) para $44,92$ (região do canto) e para $3,64 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ (região do fundo) após a termoformação. Como no filme de AB há uma camada de EVOH, que apresenta barreira ao oxigênio maior que a de PA6, e suas camadas de PA6 são menos espes-

**Figura 3.** Valores de TPO_2 para os filmes de média-barreira termoformado (a) e de alta-barreira termoformado (b) nas regiões planas, dos cantos e dos fundos (valores em $\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$).

sas que no filme de MB, o aumento significativo da TPO_2 no canto é justificada principalmente pela redução da espessura do EVOH. É importante destacar que embora esta embalagem termoformada (ABT) ainda apresente efeito de barreira ao oxigênio, considera-se que este valor não é adequado para garantir a conservação do produto cárneo embalado pelo prazo de validade de 60 dias em temperaturas entre 0 e 10 °C.

É interessante salientar novamente que o mercado não especifica atualmente a TPO_2 dos filmes termoformados, ou seja, das embalagens, provavelmente em virtude da dificuldade de se analisar a propriedade de barreira ao oxigênio nas regiões dos cantos, sempre pontos críticos e de propriedades variáveis, dependendo dos parâmetros de termoformação. Assim, é de responsabilidade e de interesse das empresas do setor de alimentos a avaliação das propriedades de barreira de suas embalagens finais já que dentro do prazo de validade do produto, a empresa deve garantir a sua conservação para

evitar riscos à saúde humana e perdas econômicas, na troca de produtos deteriorados, e de mercado.

A Tabela 2 mostra os valores de resistência à perfuração (do lado externo para o interno e vice-versa), além dos resultados de resistência, rigidez em módulo secante a 2% e alongamento na ruptura em tração nas direções longitudinal e transversal de termoformação para os filmes de MBP, MBT, ABP e ABT.

A termoformação influenciou as propriedades mecânicas dos filmes de MB e de AB com redução da resistência à perfuração, da rigidez e do alongamento em tração. No entanto, a resistência mecânica dos filmes mostrou-se mais estável e suficiente para a sua aplicação na embalagem das salsichas, mesmo porque não houve rompimento de nenhuma camada polimérica nas regiões dos cantos, conforme evidenciado por microscopia ótica.

Outro aspecto a se comentar é que a resistência à perfuração mostrou uma dependência com a direção de ensaio, visto que esta solicitação é bastante dependente da identidade e

Tabela 2. Resistência à perfuração (do lado externo para o interno e vice-versa), e resistência à ruptura, módulo secante 2% e alongamento na ruptura em tração, nas direções longitudinal e transversal, para os filmes de MBP, de MBT, de ABP e de ABT.

Propriedade	Direção de teste	Filme	Média	Desvio Padrão	Variação (%)
Resistência à perfuração (N)	Externo para interno	MBP	39,4	3,3	-32
		MBT	26,9	1,5	
		ABP	35,8	2,4	-28
		ABT	25,9	3,8	
	Interno para externo	MBP	29,1	1,5	-31
		MBT	20,0	1,0	
		ABP	27,5	0,8	-36
		ABT	17,5	1,5	
Resistência à ruptura (MPa)	Longitudinal	MBP	46,2	2,9	0
		MBT	46,1	3,4	
		ABP	33,0	1,5	+19
		ABT	39,1	3,7	
	Transversal	MBP	41,1	2,0	+7
		MBT	44,1	6,1	
		ABP	33,8	2,6	+15
		ABT	39,0	4,7	
Módulo secante 2% (MPa)	Longitudinal	MBP	385	38	+6
		MBT	407	63	
		ABP	465	24	-36
		ABT	297	142	
	Transversal	MBP	390	58	-37
		MBT	245	117	
		ABP	537	74	-52
		ABT	260	131	
Alongamento na ruptura (%)	Longitudinal	MBP	605	23	-47
		MBT	323	16	
		ABP	529	20	-40
		ABT	318	49	
	Transversal	MBP	586	20	-31
		MBT	406	34	
		ABP	583	46	-31
		ABT	405	36	

Tabela 3. Propriedades óticas dos filmes de MBP, MBT, ABP e ABT.

	Filme	Média	Desvio padrão	Varição (%)
Clareza (%)	MBP	95,76	0,11	-21
	MBT	76,00	1,06	
	ABP	91,96	0,09	-27
	ABT	67,02	1,47	
Opacidade (%)	MBP	5,56	0,08	+14
	MBT	6,33	0,16	
	ABP	9,02	0,22	+15
	ABT	10,33	0,76	
Brilho 45° (uB)	MBP	89,60	0,16	-82
	MBT	16,06	2,45	
	ABP	82,96	0,32	-88
	ABT	9,82	1,86	

espessura das camadas superiores do filme, mais próximas ao indentador (ponteira). No caso do filme MB, por exemplo, quando a camada mais próxima ao indentador era de polipropileno, mais espesso e mais resistente que o PEBD, os valores obtidos foram consistentemente mais altos.

A resistência à ruptura, o módulo e o alongamento para os filmes planos não aparentaram anisotropia significativa, ou seja, os valores obtidos foram similares nas direções longitudinal e transversal considerando os desvios observados. Para os filmes termoformados, notou-se um grau mais acentuado de anisotropia, especialmente para o módulo e para o alongamento na ruptura, que deve ser devido a um estiramento levemente desigual, nestas direções perpendiculares, que é imposto ao filme durante a termoformação.

A Tabela 3 mostra os resultados de propriedades óticas dos filmes de MB e de AB, planos e termoformados. Observa-se que a termoformação afetou negativamente o desempenho ótico dos filmes com redução da clareza e do brilho, propriedade mais afetada, e com aumento da opacidade.

Conclusões

O processo de termoformação influenciou de forma diferenciada os filmes de MB e de AB sendo que as regiões dos cantos são críticas para os dois materiais.

As propriedades mecânicas, óticas e de barreira ao oxigênio sofreram, em geral, um efeito deletério após a termoformação dos filmes.

Os filmes após termoformados possuem material disponível nas laterais e nos fundos que poderia ser direcionado para os cantos, locais críticos na barreira ao oxigênio. Os resultados apresentados sugerem a necessidade de se aprimorar o processo de termoformação dos filmes, como por exemplo, através da utilização de um molde com menor profundidade e/ou com maior ângulo de canto, ou através de um processo de termoformação com a formação de uma bolha em etapa anterior à etapa do vácuo. Estas alterações poderiam resultar em uma maior uniformidade do perfil de espessura das

embalagens e provavelmente melhor desempenho dos filmes multicamadas de média e alta barreira.

Este estudo também evidenciou a necessidade de se avaliar também a TPO₂ dos filmes termoformados na especificação técnica das embalagens, especialmente nas suas regiões críticas, i.e. os cantos e em especial em peças mais profundas, pois estas regiões apresentarão propriedades variáveis, dependendo dos parâmetros específicos de termoformação empregados.

Referências Bibliográficas

1. Padilha, G. & Bomtempo, J. - Polim.: Ciência e Tecnol., **9**, p.86 (1999).
2. Jakobsen, M.; Jespersen, L.; Juncher, D.; Becker, E. & Risbo, J. - "Packaging Technology and Science", John-Wiley, New York (2005).
3. Gorini, A. - Plástico Ind., **98**, p.50 (2006).
4. Forlin, F. & Faria, J. - Polim.: Ciência e Tecnol., **12**, p.1 (2002).
5. Beltrame, P.; Citterio, C.; Test, G. & Seves, A. - J. Polym. Sci., **74**, p.1941 (1999).
6. Bourgin, P.; Corneau, I. & Saint-Martin, T. - J. Mater. Process. Tech., **54**, p.1 (1995).
7. Wirtz, J. - Plástico Ind., **48**, p.88 (2002).
8. Zatloukal, M.; Kopytko, W.; Sába, P. & Vlcek, J. - Plástico Ind., **93**, p.54 (2006).
9. Mergen, I. - "Estudo da Perda de Vácuo em Embalagens Multicamadas para Produtos Cárneos Curados", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil (2003).
10. Valdes, S.; Villarreal, F.; Quintanilla, M.; Flores, I. & Valle, L. - Polym. Eng. Sci., **38**, p.40 (1998).
11. Hernandez, R.; Selke, S. & Culter, J. - "Plastic Packaging: Properties, Processing, Applications and Regulations", Hanser Gardner, Munich (2004).
12. Giménez, E.; Lagarón, J.; Maspocho, M.; Cabedo, L.; & Saura, J. - Polym. Eng. and Sci., **44**, p.3 (2004).
13. Röscher, J. & Wunsch, J. - Plástico Ind., **25**, p.70 (2000).
14. Miguel, P.; Telfser, M.; Maruca, A.; Gallonetti, A.; Saraçura, A.; Martins, L.; Hori, M.; Ribeiro, P.; Campos, R.; Marconato, T. & Mora, V. - Polim.: Ciência e Tecnol., **13**, p.381 (2004).
15. Forte, M.; Miranda, M. & Dupont, J. - Polim.: Ciência e Tecnol., **6**, p.49 (1996).
16. Guerrini, L.; Paulin, F.; Bretas, R. & Bernardi, A. - Polim.: Ciência e Tecnol., **14**, p.38 (2004).
17. Schenck, H. & André, J. - Plástico Ind., **20**, p.40 (2000).

Enviado: 17/11/06

Reenviado: 11/02/07

Aceito: 04/04/07